

S Z E M L E

A polarográfia és agrokémiai alkalmazása

Cikkünk célja bevezetéstől szolgálni a polarográfiával megismerkedni kívánó olvasó számára, mivel a polarográfiával foglalkozó könyvek megértéséhez olyanfokú elektrokémiai ismeretek szükségesek, melyekkel csak a hivatásos elektrokémikus rendelkezik. Az általában szokásos elektrolízis és a polarográfia speciális viszonyai közti analógiák és eltérések kihangsúlyozásával kíván cikkünk hidat verni eddigi elektrokémiai ismereteink és a polarográfia közt.

1. Az elektródpotenciál

Egy saját ionjainak oldatába merülő fém az oldathoz képest pozitív vagy negatív potenciált vesz fel aszerint, hogy a tömör fém elektrolitos oldástenziója (P) kisebb-e vagy nagyobb, mint az oldatban a fémionok ozmotikus nyomása. (p). Eszerint három eset lehetséges.

1. $P > p$. Fémionok mennek oldatba, a fém azok + töltésével egyező — töltést vesz fel. Az ionok csak a fém/oldat határretegébe jutnak, az oldat belsejébe nem, mert a fém — töltésének vonzása odaköti. Ez a kettősréteg. Az ionok oldódása addig tart, míg a kettősrétegben a $P = p$ feltétel teljesül.

2. $P < p$. Fémionok válnak ki addig, míg a kettősrétegben azok koncentrációja annyira lecsökken, hogy $P = p$.

3. $P = p$. Ez esetben fentiek szerint sem oldódás, sem kiválás nem történik.

Fenti folyamatok csak akkor terjedhetnek ki az oldat belsejébe, ha a fém fölös töltését valahogy elvezetjük (pl. galvánelem).

Fenti folyamatoknál a fém pozitív, ill. negatív potenciálját *elektródpotenciálnak* nevezzük. Nagyságát *Nernst* képlete adja meg:

$$e = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

Gyakorlati célra átalakítva:

$$e = e_0 + \frac{0,058}{n} \log c, \text{ ahol}$$

e_0 = az ion normál oldatába merülő fém ú. n. *normálpotenciálja*

n = az elektródfolyamat vegyérték változása

c = az ion koncentrációja, ill. aktív koncentrációja.

A fémeket normálpotenciáljaik szerint sorba írva a *feszültségi sort* kapjuk. Pozitív normálpotenciálja van a nemesfémeknek, mert ionjaik oldatába mártva pozitív ionok válnak ki rá s pozitív töltésűek lesznek.

A fémekhez hasonlóan egyes metalloidek is elektródpotenciált mutatnak saját ionjaik oldatával szemben. Ezeket szigetelők lévén Pt-an adszorbeálva alkalmazzuk. Ilyen anyagok a H_2 , Cl_2 , O_2 , J_2 stb. A *gázelektrodák* potenciáljára is érvényes a *Nernst*-képlet, de a P itt nem az anyagra jellemző állandó, hanem a gáz nyomásától is függ.

2. A redoxpotenciál

A fémpotenciál kialakulásához hasonló a redoxpotenciál kialakulása is. Pl. ha az oldatban Fe^{+3} és Fe^{+2} egymás mellett van jelen, az egyik komponens a másikká törekszik alakulni és viszont. E két »törekvés« különböző nagyságú. Ha az oldatba egy semleges (pl. Pt) elektródot mártunk, a két komponens a kettősrétegben egyensúlyi állapotba tud jutni s az eközben felszabaduló töltést a Pt-ből veszi, ill. annak adja. Az előbbihez hasonlóan ez a folyamat is csak akkor terjedhet az oldat belsejébe, ha a fém töltéseit elvezetjük. A bemártott Pt potenciálját *redoxpotenciálnak* nevezzük. Ez az oldat két komponensének egymásba alakulási törekvésétől és azok koncentrációjának viszonyától függ. Értékét szintén a *Nernst*-képlet adja meg megfelelő átalakítással:

$$e = e_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}, \text{ ahol}$$

e_0 = a *redox-normálpotenciál* (ha az oxidált és redukált forma aránya 1:1).

A redoxrendszereket is feszültségi sorba írhatjuk; az erősen oxidáló anyagok redox-

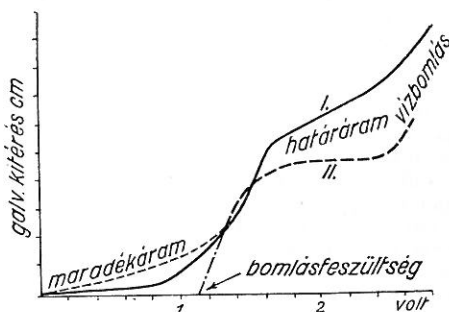
potenciálja pozitív, az erősen redukálóké negatív. Olyan redoxrendszerek, melyek elektród folyamatában H^+ is szerepel (ilyen a redoxrendszerek legtöbbje), a pH-tól függő redoxpotenciált mutatnak: egységnyi pH emelkedés általában 0,058 V-al negatívabbá teszi. Az ilyen rendszerek e_0 -ját pH 7-re szokás megadni.

3. Az elektródpotenciál mérése

Az eddigiekben tárgyalt elektródpotenciálokat elvi okokból mérni nem tudjuk, csak két, galvánelemmé kapcsolt elektródpotenciál különbségét ($e_1 - e_2$). Ha volna absz. 0 potenciál elektródunk, ezzel kapcsolnók egybe a mérendő elektródokat és akkor a mért potenciálkülönbség számértéke egyenlő volna mérendő elektródunk potenciáljával ($e_1 - e_0 = e_1$). Abszolút 0 potenciálúnak gondolták a kalomeloldatba merülő csepegő Hg elektródot. Kiderült azonban, hogy ennek potenciálját elháríthatatlan és ellenőrizhetetlen körülmények befolyásolják. Ezért állandó és jól reprodukálható ú. n. *normál-elektrodokkal* kapcsoljuk galvánelemmé mérendő elektródunkat és az ehhez viszonyított potenciálértékeket adjuk meg. Leginkább használatos a n H^+ oldatba merülő 1 atm. nyomású H_2 elektród. A polarográfiában ehelyett a n-kalomelektrodot használjuk és a potenciálértékeket ehhez viszonyítjuk.

4. Az elektrolízis

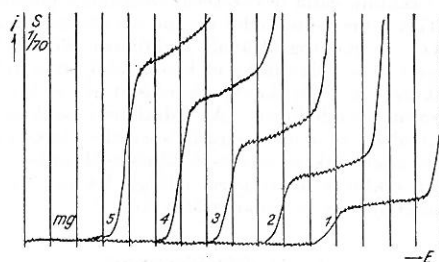
Ha egy sóoldatba 2 Pt elektródot mártunk és külső áramforrásból növekvő feszültséget kapcsolunk rájuk, eleinte az áramkörbe kapcsolt galvanométer nem jelez áramot, és az elektródo-



1. ábra

$CuCl_2$ bomlásfeszültségének mérésekor kapott áramerősség-feszültség görbék. kb. 10^{-2} M $CuCl_2$ elektrolízise növekvő feszültség mellett. I. Platinadrót elektródok közt, galv. érz. 1/500. II. Platinalemez elektródok közt, galv. érz. 1/5000

kon változást nem látunk. Egy bizonyos, a sóra jellemző feszültségértéknél, a *bomlásfeszültségnél* indul csak meg az áram és az elektródon az ionok kiválása. Ennek az oka a *polarizáció*. A két Pt elektród az ionok kiválására, fém, ill. gáz-elektroddá alakul, melyeknek saját elektród-potenciáljuk van, s így galvánelem keletkezik. Ezek előjele azonos a kívülről ráadott feszültséggel. Ahhoz tehát, hogy az elektrolízis megindulhasson, legalább akkora feszültséget kell rákapcsolni, amennyi a só két ionja elektród-potenciáljainak különbsége. A feszültséget még tovább emelve egyre több ion válik ki, az áram ennek megfelelően egyre erősebb. Elérünk azonban egy feszültség értékre, melynél az elektródon



2. ábra

5, 4, 3, 2 és 1 mg/10 ml nitrozomorfin polarogramja. Látható, hogy a lépcsőmagasság a koncentrációval arányos

annyi ion válik le, amennyi ionvándorlás és diffúzió útján az elektródhoz tud jutni az oldat belsejéből. Ekkor a feszültséget tovább emelve a másodpercenként kiváló ionok száma s ezzel együtt az áramerősség állandó marad. Ez a *határáram*. Magassága a koncentrációtól és az ionok mozgékonyaságától függ. A gondolatban elvégzett kísérlet lefolyását feszültség-áramerősség görbe alakjában az 1. ábra mutatja. A bomlásfeszültség alatti rész kissé emelkedik. Ez azért van, mert kísérlet közben az elektródra kiválik néhány ion, de ezek eldiffundálnak. Pótlásuk fogyasztja azt a kevés áramot. Ez a *maradékáram*.

Ha az oldatunk több iont tartalmaz, mindig a kisebb bomlásfeszültségű ionpár válik le előbb, függetlenül attól, hogy eredetileg összetartoztak-e. Így a különböző bomlásfeszültségeknél megfelelően az E-i görbe több lépcsőt tartalmaz. Ha nagy bomlásfeszültségű elektrolitot nagy koncentrációban hozzáadunk sóoldatokhoz, az veszi át teljesen az áramvezetést s a cellában feszültségesés nem lévén, vizsgált anyagunk az ionvándorlásban nem vesz részt, s ekkor a határáram magassága csak a koncentrációtól függ, s *diffúziós áramnak* nevezzük. Ezen alapszik a polarográfia. (2. ábra).

5. A csepegő higanyelektród

A polarográfiát Heyrovsky a csepegő higany-elektród alkalmazásával alapította meg. A polarográfia olyan elektrolízis, melynél az egyik elektród (rendszerint a katód) csepegő Hg-elektród, a másik nagyfelületű Hg vagy kalómelektród. A Pt elektrodok közt történő elektrolízissel szemben a következő különbségek vannak:

1. Az elektrolízis megindulásakor csak a csepegőelektrodot kellett az ott leváló ion *leválási potenciáljára* emelni. A csepp felülete kicsi, rajta csak kevés ion tud leválni; az ezzel egyenértékű másikkajta ion leválását a sokszorta nagyobb felületű Hg-elektród »meg sem érzi«, *nem polárizható elektród*. Így a csepegő elektrodon reagáló anyagra jellemző, a másikon leválótól független leválási potenciálokat kapunk, a mindkét leváló anyagtól függő bomlásfeszültség helyett.

2. A kb. 2—4 mpercenként megújuló Hg csepp reprodukálható tiszta felületet ad, melynek tulajdonságai az időtől függetlenek. Pt-nál ez nem áll fenn (passziválódás, mérgeződés, előző leválás anyaga stb.).

3. Hg-on a H^+ erős *túlfeszültséggel* válik csak le, ezért nála sokkal negatívabb normálpotenciálú anyagok is vizsgálhatók anélkül, hogy a H^+ leválása azt zavarná.

4. Az alkáliák az amalgánképződés miatt viszont normálpotenciáljuknál sokkal pozitívabb potenciálon válnak le, szintén jól tanulmányozhatók, szemben a Pt-elektroddal.

5. Redox-rendszerek vizsgálatához a Hg megtámadhatatlan indikátor elektrodként szolgál.

6. A kis felület miatt a vizsgált oldat összetétele nem változik és a polarografálás tetszés szerint ismételhető.

7. Technikailag lehetővé teszi igen kis oldatmennyiség (1 csepp) vizsgálatát.

8. A csepegőelektród specialitása, hogy sok esetben a difúziós áram elérése előtt a görbe nagy *maximumot* mutat, ez zavarja a kiértékelést. Kolloidok hozzáadásával kiküszöbölhető. Ugyanezt a jelenséget kolloidok tulajdonságainak vizsgálatára is használhatjuk. A maximum oka még vitás: áramlási és adszorpciós hatásokkal magyarázzák.

9. Az ionvándorlás kiküszöbölésére ajánlatos vizsgált anyagunkat nagy hígításban oldani: kb. 10^{-4} — 10^{-3} M a szokásos koncentráció. Ennek viszont az a következménye, hogy

10. Vizsgált oldatunk levegővel érintkezve kb. 10^{-3} n O_2 -t tartalmaz oldva. Ez a polarogrammon két lépcsőt is ad, melyek vizsgálatunkat zavarhatják. Kiküszöbölhető N_2 átbuborékolatással, vagy Na_2SO_3 -nak az oldathoz adásával.

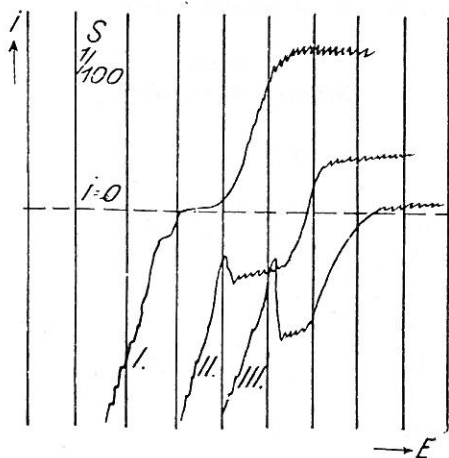
11. A csepegés folytán cellánk ellenállása és a csepp polarizációja ritmikusan változik. Ennek folytán a mért áram is ingadozik.

Kiértékelés szempontjából általában a középérték mérhető.

12. A vizsgálható potenciál értékek pozitív, irányban határt szab a Hg anódikus oldódása, mely az oldat összetételétől függően $-0,6$ — $+0,4$ V között van. Pt. elektrodon ezt a határt az O_2 -nek túlfeszültséggel való leválási potenciálja szabja meg (kb. $+1,5$ V).

6. A polarogramm

A csepegő elektrodon a potenciáltól függően redukció, de oxidáció is történhet. (Pl. hidrokinont és kinont egyenlő mennyiségben tartalmazó oldatban a potenciált negatív irányba növelve először a hidrokinon kinonná oxidálódik, majd kissé negatívabb potenciálnál a kinon hidrokinonná redukálódik). Az oxidáció és redukció ellentétes irányú áramot eredményez és



3. ábra

Kinon (I), kinhidron (II) és hidrokinon (III) polarogrammja. Koncentráció mindhárom esetben kb. 10^{-3} M. Alapoldat: 10^{-1} M foszfát-puffer, pH = 7. 10 perces N_2 kezelés után felvéve. Fénkhigany ellenelektród.

így a galvanométer kitérési iránya is különböző. A polarogrammot úgy szokás ábrázolni, hogy a redukció okozta áramot a »galvanométer 0-vonal« felett, az oxidációt ez alatt ábrázoljuk. A potenciál értékeket pedig balról jobbra a negatívabb felé (3. ábra).

A polarogramot a pozitív és negatív végén egy-egy végtelen lépcső határolja: a Hg anódikus oldódását (kb. 0V) ill. az áramvezetés céljából hozzáadott nagykoncentrációjú só (pl. KCl) kationjainak leválását jelző lépcső eleje. A két határoló lépcsőt a gyakorlatban sokszor nem ábrázoljuk.

Ha több alkotórészt tartalmaz oldatunk, akkor az elektrolízisnél tárgyalthoz hasonlóan

5. A H^- túlfeszültségét csökkentő egyes anyagok (pl. fehérjék, cisztin stb.) koncentrációjától függő mennyiségű H^- leválási potenciál-

jánál pozitívabb potenciálnál leválva »katalitikus hullámot« adnak. (5. ábra.)

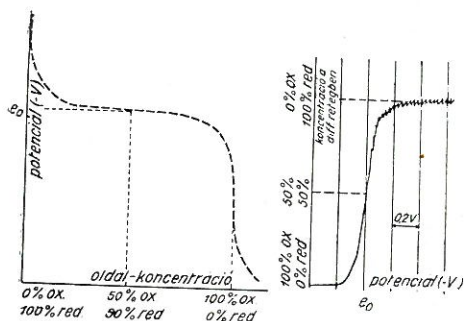
6. Kolloidok vizsgálata maximumcsökkentő hatásuk alapján.

8. A polarográfia rokonsága más elektrokémiai módszerekkel

Mint láttuk, a polerográfia egyidejű minőségi (a $\pi_{1/2}$ alapján) és mennyiségi (a lépcsőmagasság alapján) elemzést tesz lehetővé.

Láttuk a polarográfia közeli hasonlóságát a bomlásfeszültség megállapításának eljárásával. Ez azonban koncentrációmeghatározásra nem alkalmas.

Rokonságban van azonban a polarográfia még olyan két másik elektrokémiai eljárással, melyek koncentráció, azaz mennyiségi meghatározásra szolgálnak: az egyik az *elektroanalízis*, a másik a *potenciometrius titrálás*.



6. ábra

E-vitamin potenciométer titrálási görbéje (balra) és nitrozó-morfin polarogrammja (jobbra)

Az elektroanalízis folyamán állandó (a bontásfeszültségnél magasabb) feszültségen tartjuk a Pt elektródokat s a szándékolt fém-leválási folyamat előrehaladását a cella áramlának fokozatos csökkenése jelzi. Az elektród-folyamat az oldat egész tömegét érinti. Az analízis végén a kivált fém mennyiségét mérjük.

Ezzel szemben a polarográfiában azt vizsgáljuk, hogy különböző potenciálon a csepegő elektródhoz milyen és mennyi anyag diffundál. A folyamat gyakorlatilag csak a csepegő elektród körüli pár század mm-es diffúziós réteget érinti.

A potenciométeres titrálásnál a vizsgált oldat egészének összetételét titrálással megváltoztatjuk, s közben mérjük a bemártott elektród potenciálját. A titrálás végpontját potenciálugrás jelzi, mert a feleslegben levő titráloanyag más elektródpotenciált okoz.

Ezzel szemben a polarográfia tulajdonképpen a diffúziós rétegnek elektronokkal való titrálása: a diffúziós rétegben a vizsgált anyag

koncentrációját változtatom meg elektronok be-ill. kivezetésével. Legközelebbi rokonságban a polarográfia tehát a potenciométeres titrálással van. Mindkét módszerrel hasonló lefutású görbét kapunk (6. ábra). A görbe egyik koordinátája mindkét módszerrel a potenciál, a másik koordináta a polarográfiánál a diffúzió útján odajutott anyagmennyiség, a potenciometriában pedig az oldat egészének a titrálással változtatott koncentrációja.

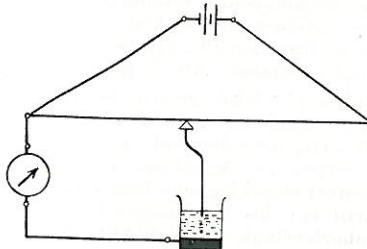
E közeli rokonságnak köszönhető, hogy a polarográfia igen jól használható a mennyiségi meghatározásokon kívül pl. redoxpotenciálok mérésére is. A két módszerrel kapott görbe inflexiós pontjának potenciál értéke könnyen belátható okból u. i. egyezik.

9. A polarográf szerkezete

A görbe felvételére szolgáló berendezés, azaz a polarográf elvi rajzát a 7. ábra mutatja.

A csúszókontaktussal a potenciométerről ismert feszültségeket vehetünk le s az ezeknek megfelelő áramerősségeket a galvanométeren leolvashatjuk. Ilyen kéziműködésű berendezést, »polarométert« bármely laboratóriumban megtalálható eszközökből magunk is összeállíthatunk.

A »polarográf« a görbe felvételét, sőt az abszcisszabeosztást is önműködően végzi. Elvi rajzát a 8. ábra mutatja.



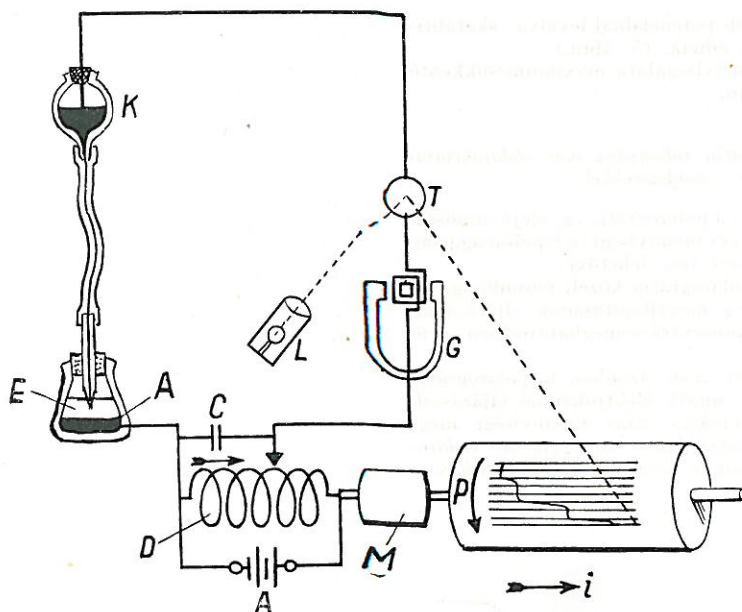
7. ábra

Áramfeszültséggörbe felvételére szolgáló berendezés elvi rajza

A különböző feszültségeket (0-tól negatív irányban) a D forgó dobra 20 menetben feltekercselt potenciométerről a nyíllal jelzett csúszókontaktus »tapogatja le«. Ennek vájata a huzalra fekszik és így a dob forgása közben követi a huzalt és 20 fordulat alatt végigcsúszik annak egész hosszán.

A potenciométer dobát az M motor forgatja, kb. 2 fordulattal percenként. Ugyanez a motor 20-szor lassabban egy hengert is forgat (P), ezen fényérzékeny papír van.

A cellán áthaladó áramnak megfelelően a (G) galvanométer tűkre (T) elfordul, az (L) lámpa fénye pedig a tűkorról a (P) hengerre vetítve követi az áramingadozást.



8. ábra
Az automatikus regisztrálás elve

A feszültségváltozás értelmében mozgó henger és az áramingadozás értelmében kitérő fénysugár mozgásának eredőjeként a fénysugár a papíron az áram-feszültséggörbét írja le folytonos vonal alakjában, kb. 5 perc alatt.

Az ábra bal felső részén látható a cella. Akatód a vizsgálandó oldatba merülő kapilláris, melyből a (K) nívóedényből a gumicsővön át higany csepeg ki. Anódként a vizsgált oldat aljába öntött »fenékhigany« szolgál (A). Az ábrán edényként egy kis Erlenmeyer-lombik szolgál. A különböző célnak megfelelő különféle edények közül kettőt mutat be a 9. ábra. Mindkettő az oldott O_2 elűzésére alkalmas. A baloldali makró, a jobboldali mikro elemzésre való. A 8. ábrán látható megoldás, vagy egyszerű kis főzőpohár használható akkor, ha gázátbuborékoltatás nem szükséges. Állandó és ismert anódpotenciál biztosítására normál-elektroddal egybeépített polarografáló edények is vannak.

A polarográf két legismertebb kiviteli formáját a 10. és 11. ábra mutatja. Az előbbi nyitott, az utóbbi zárt rendszerű.

10. A polarográf agrokémiai alkalmazása

A polarográf sokoldalú használhatósága ellenére agrokémiai célra aránylag ritkán kerül alkalmazásra. Ennek oka főleg abban keresendő, hogy az agrokémiai foglalkozók más beállítottságuk folytán nem ismerik a módszert.

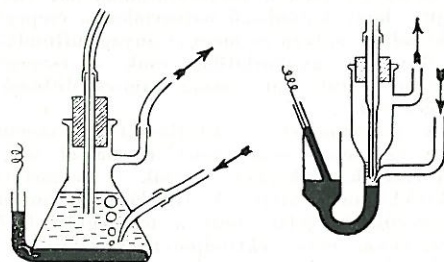
Ezen segítő rámutatunk a továbbiakban néhány olyan alkalmazási területre, melyre nézve a metodikát, bár legtöbbször nem agro-kémikusok, teljesen kidolgozták s azok minden további nélkül, receptszerűen alkalmazhatók agrokémiai problémákra.

a) Talaj, növényi hamu, víz vizsgálata

K, Na, (17); Cu, Bi, Pb, Cd, Zn, Ni, Co (8, 33); Mn (7); O_2 (21, 36); Pb (34, 4); Cu, Pb, Cd, Fe, Zn, Al (13); Ti (35); Mo (18).

b) Szerves vegyületek meghatározása biológiai anyagokban.

Nikotin dohányban (31) Humuszsav (37) C-vitamin (5, 11, 19, 26, 30, 38) Szterinek (6) Kolchicin (27) Piperin (28) Morfin (10, 25).

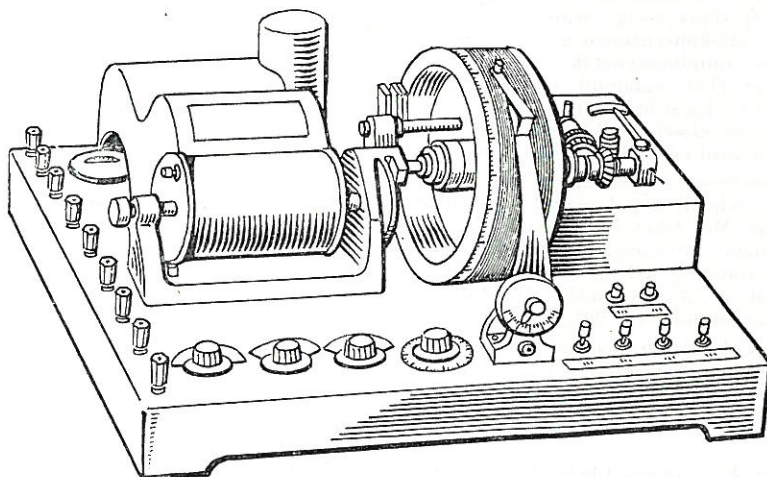


9. ábra
Polarografáló edények

c) Különleges vizsgálatok.

Az eddig felsorolt eljárások meghatározási módszerek, melyek kipróbált, bevált »receptek« és lehetővé teszik a felsorolt anyagok meghatározását a különböző biológiai fontosságú anyagokban.

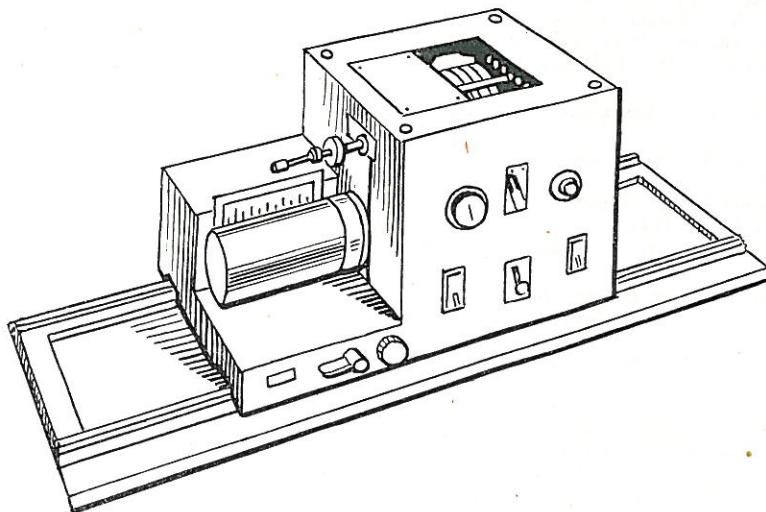
receptje kidolgozva még nincs. Így pl. az alkaloidák, vitaminok, hormonok, cukrok, szerves savak stb. legtöbbje jól kiértékelhető lépcsőt ad tiszta oldatban. Ezen a téren is használható a polarográfiai módszer biokémiai problémák kutatásánál, pl.:



10. ábra
Heyrovsky típusú polarográf

Ezenkívül azonban, szinte számtalan azon vegyületek száma, melyek polarográfiailag meghatározhatók, de a természetes anyagokban lévő egyéb vegyületek melletti meghatározás

1. *Biológiai reakciók vizsgálata.* Olyan enzim-reakciók időbeli lefolyása tanulmányozható, melyeknek szubsztrátuma vagy a keletkezett termék lépcsőt ad. Ilyenkor úgy járunk el,



11. ábra
Leybold gyártmányú polarográf

hogy a potenciométer olyan feszültségre állítjuk, melynél a kiindulási vagy keletkezett anyag lépcsője már kialakult s a cellában a reakciót megindítjuk. (Pl. az enzimet hozzáadjuk). Együttal megindítjuk a fotohengert úgy, hogy közben a potenciométer állva maradjon. A reakció előre haladtával a galvanométer kitérése a lépcsőmagasság arányában megváltozik s így idő-koncentráció görbét kapunk. Ilyen módon tanulmányozták pl. élesztők O_2 -fogyasztását (15), valamint ezzel a módszerrel sikerült végleg bebizonyítani a fotoszintézis 4 kvantumos elméletének helyességét (14, 16, 22, 23) s lezárni egy több évtizedes kérdést.

2. *Redoxrendszerek tanulmányozása.* Erre a célra is kétségtelenül a polarográf a legalkalmasabb eszköz. Meg lehet vele gyorsan és pontosan határozni a vizsgált redoxrendszer potenciálját, annak a pH-tól való függését a reverzibilitását és az oxidáció, ill. redukció reakció-mechanizmusát. (3, 20).

3. *Fehérjék különböző átalakulásának lefolyását tanulmányozhatjuk a katalitikus*

hullám alapján (pl. denaturálódás, hő, UV. fény stb. hatására, polimerizálódás stb.) (24)

d) A polarográfia irodalma.

Szinte áttekinthetetlen ma már az hatalmas irodalom, mely a 20-as évek eleje óta a polarográfia legkülönbözőbb kérdéseit felöleli. A mintegy 5000-re tehető, egyes részletkérdésekkel foglalkozó eredeti dolgozat bibliográfiáját Heyrovsky szerkeszti (9). Ezen felül számos könyv ill. monográfia jelent meg (2, 12, 20, 29, 32). Sok eredeti közleményt tartalmaz a »Collection of Czech. Chem. Comm.« és a »Radiometer Polarographics« c. folyóirat, valamint az I. Nemzetközi polarogr. kongresszus kiadványának 1. és 3. kötete (Prága, 1951).

E cikk nyomása folyamán jutott tudomásomra egy ehhez hasonló s még bővebb irodalmat közlő cikk megjelenése: J. P. R. Riches: »An Introduction to Polarographic Methods and their Application to the Analysis of Plant Material«. The New Phytologist 47. 1. (1948).

JÁMBOR BÉLA

Irodalom

1. Abrecht, K.: Angew. Chem. **48**, 685. 1935.
2. Böttger W.: Phys. Meth. Chem. c. könyvben II. rész 120—314. lap Leipzig. 1949.
3. Brdicka, R.: Research. **1**, 25. 194
4. Cholak, J. Bambach, K.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **13**, 583. 1941.
5. Cozzi, D.: Anal. Chim. Appl. **29**, 434. 1939.
6. Eisenbrand, J. & Pichler, H.: Z. Physiol. Chem. **260**, 83. 1939.
7. Hamamoto, E.: Coll. **6**, 325. 1934.
8. Heller, K., Kuhla, G. & Machek, E.: Mikrochemie. **18**, 193. 1935. **23**, 78. 1937.
9. Heyrovsky, J.: Polarographie. Wien, 1941.
10. Jámbor, B.: Agrokémia és Talajtan. **1**, 201. 1951.
11. Kodicek, E. & Wenig, K.: Nature. **142**, 35. 1938.
12. Kolthoff, I. M.; Lingane, J. J. Polarography. New-York. 1941.
13. Koszlova, A. A. & Portour, N. A.; Zav. Lab. **9**, 287. 1940.
14. Moore, W. E. & Duggar, B. M.: Photosynth. in Plants.: 239—250. lap New-York 1949.
15. Müller, O. H.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **14**, 99. 1942.
16. Müller, O. H.; Weisberger: Phys. Meth. Org. Chem. c. könyvben. New-York 1949.
17. Nagerova, E. J.; Chem. Abstr. 1942. I. 2179.
18. Nickols, M. L. & Rogers, L. H.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 137. 1944.
19. Osterud Th.; Chem. Abstr. 1939. II. 1313.
20. Page, J. E.; Quart. Rev. **6**, 262. 1952.
21. Petering, H. G. & Daniels F.; J. Am. Chem. Soc. **60**, 2796. 1938.
22. Pettering, H. G. & Daniels, F.; J. Am. Chem. Soc. **60**, 2796. 1938.
23. Pettering, H. G. Duggar, B. M. & Daniels F.: J. Am. Chem. Soc. **61**, 3525. 1939.
24. Proc. J.; Intern. Pol. Congr. Prága. II. kötet 1951. folytatása: Coll. **16**, 430. 1951.
25. Rasmussen, H. B.: Biol. Sed. Inst. Pharm. **233**, 1947.
26. Sándi, E.; Magyar. Kém. Foly. **57**, 169. 1951.
27. Santavy, F.; Cas. Lab. ces. **81**, 1160. 1942. **57**, 11. 1944.
28. Santavy, J. & Hanc.; Cas. Ces. lak. **57**, 75. 1944.
29. Scholander, A. Intruduction to Pract. Polarography. Kopenhága, 1950.
30. Schwarc, K.: Z. Anal. Chem. **115**, 161. 1939.
31. Semerano, G.: Giorn. Chim. Ind. Appl. **14**, 608. 1932.
32. Stackelberg, M.: Polarographische Arbeitsmethoden. Berlin. 1950.
33. Stout, P. R., Levy: J. & Williams L. G.: Coll. Czech. Chem. Coumm. **10**, 129. 1938.
34. Susumu Yoshida: Chem. Abstr. 1939. II. 2127.
35. Szanko, A. M. Geller B. & Nyikityin A. D.: Zav. Lab. **9**, 976. 1940.
36. Szanko, A. M. Manuszovan, & Nyikityin, A. D.: Zav. Lab. **8**, 937. 1939.
37. Touoka, M. & Ruzicka, J.: Z. Pfl. Ern. **35 A**, 79. 1934.
38. Weisner K. & Schäferna K.: Chem. Listy. **38**, 211. 1944.